

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(20) Offenlegungsschrift  
(11) DE 33 27 137 A 1

(61) Int. Cl. 3:  
B 01 F 3/06  
B 01 F 5/06

(30) Unionspriorität: (32) (33) (31)

05.08.82 JP P135665-82

(71) Anmelder:

Konishiroku Photo Industry Co., Ltd., Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Henkel, G., Dr.phil., 8000 München; Pfenning, J.,  
Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Feiler, L., Dr.rer.nat.; Hänsel,  
W., Dipl.-Ing., 8000 München; Meinig, K.,  
Dipl.-Phys.; Butenschön, A., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anw., 1000 Berlin

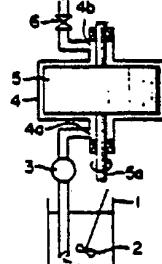
(72) Erfinder:

Nishimura, Yoko, Kunitachi, Tokyo, JP; Hada,  
Gentaro, Hachioji, Tokyo, JP; Akiyama, Masami,  
Hino, Tokyo, JP

(54) Verfahren zur Herstellung von flüssigen Teilchen einer dispergierten Lösung

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Herstellung von flüssigen Teilchen einer dispergierten Lösung, wobei sich ein Innenzylinder (5) und ein Außenzylinder (4) relativ zueinander drehen. Dabei ändert sich eine Scherbelastung bzw. -beanspruchung, die auf einen Spalt zwischen Innen- und Außenzylinder (5, 4) durchströmendes Gemisch eines Dispersionsmittels mit einer dispergierten Lösung ausgeübt wird, allmählich fortlaufend oder stufenweise. (33 27 137)

F I G . 1



DE 33 27 137 A 1

DE 33 27 137 A 1

BEST AVAILABLE COPY

1 Patentansprüche

- 5        1. Vorrichtung zur Herstellung von flüssigen Teilchen einer dispergierten Lösung, gekennzeichnet durch einen Innenzylinder (5) und einen Außenzylinder (4), die relativ zueinander drehbar sind und zwischen sich einen Spalt bzw. Zwischenraum festlegen, in welchem ein Gemisch aus einem Dispersionsmittel und einer (darin) dispergierten Lösung in einer Quetschströmung (plug-flow)führbar und dabei einer sich fortlaufend oder stufenweise allmählich ändernden Scherbelastung bzw. -beanspruchung unterwerfbar ist.
- 15      2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Scherbelastung oder -beanspruchung zunimmt.
- 20      3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Außenzylinder (4) vorrichtungsfest ist bzw. stillsteht.
- 25      4. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltweite zwischen Innen- und Außenzylinger (5, 4) im Bereich von 0,1 - 10 mm liegt.
- 30      5. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Spaltweite zwischen Innen- und Außenzylinger (5, 4) im Bereich von 0,1 - 10 mm liegt.

x -2-

- 1 Die Erfindung betrifft eine verbesserte Vorrichtung zur Herstellung von flüssigen Teilchen einer dispergierten Lösung in einem Dispersionsmittel.
- 5 Bei bisherigen Vorrichtungen dieser Art werden flüssige Teilchen einer dispergierten Lösung durch Zugabe eines Dispersionsmittels zu der zu dispergierenden Lösung in einem zweckmäßigen Verhältnis in einem Lösungsbehälter vermischt und das Gemisch mittels einer Dispergiereinrichtung, etwa eines statischen Mischers, eines Homogenisierapparates oder einer Kolloidmühle, bewegt bzw. gerührt. Wenn bei solchen Vorrichtungen von Anfang an eine starke Dispergierwirkung in kurzer Zeit auf das Gemisch ausgeübt wird, so hat dies einen ungünstigen (extreme) Einfluß auf die noch nicht vollständig zu
- 10 Teilchen umgeformte dispergierte Lösung, so daß deren flüssige Teilchen eine weite Teilchengrößenverteilung mit zahlreichen sehr kleinen Teilchen erhalten. Aus diesem Grund erweist es sich als notwendig, die Kraft der Dispergierwirkung zunächst schwach zu wählen und dann allmählich zu vergrößern, um (damit) die Entstehung sehr kleiner Teilchen zu verhindern und eine enge Teilchengrößenverteilung zu erreichen. Zur Gewährleistung dieser Ergebnisse muß der Dispergierungsvorgang
- 15 chargenweise durchgeführt werden; dabei ist es jedoch nötig, die Dispergierwirkung in den einzelnen Stufen fortzusetzen, bis der Dispersionszustand ausreichend gesättigt ist. Andernfalls würden sich kleine Teilchen auf dieselbe Weise wie dann bilden, wenn eine
- 20 starke Dispergierwirkung von Anfang an ausgeübt wird, was zu einer weiteren Teilchengrößenverteilung führt. Die Erzielung einer gleichmäßigen Dispersion und einer engen Teilchengrößenverteilung nimmt also viel Zeit in Anspruch; außerdem ergibt sich dabei das Problem, daß die Gewinnung der erforderlichen Menge dieser
- 25
- 30
- 35

27.07.80  
3327137

2.3.

1 flüssigen Teilchen in einem chargenweise arbeitenden System schwierig ist.

5 Aufgabe der Erfindung ist damit die Schaffung einer verbesserten Vorrichtung zur Herstellung von flüssigen Teilchen einer dispergierten Lösung unter Vermeidung der vorstehend geschilderten Probleme und unter Gewährleistung einer sehr engen Teilchengrößenverteilung.

10 Diese Aufgabe wird durch die in den beigefügten Patentansprüchen gekennzeichneten Merkmale gelöst.

15 Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Innenzylinder und ein Außenzylinder vorgesehen sind, die mit unterschiedlichen Drehzahlen bzw. relativ zueinander drehbar sind, wobei eine auf ein Gemisch aus einem Dispersionsmittel und einer dispergierten Lösung, das unter Aufrechterhaltung einer Quetschströmung (plug-flow) durch einen Spalt zwischen 20 Innen- und Außenzylinder strömt, ausgeübte Scherbelastung oder -beanspruchung fortlaufend oder stufenweise allmählich variiert wird, so daß eine gleichmäßige Dispersion der flüssigen Teilchen mit engerer Teilchengröße erzielt wird. Als Folge dieser 25 Eigenschaften können mit dieser Vorrichtung kontinuierlich flüssige Teilchen gleichmäßiger Teilchengröße aus der dispergierten Lösung gewonnen werden.

30 Im folgenden sind bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung anhand der Zeichnung näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Schnittansicht einer Vorrichtung gemäß einer Ausführungsform der Erfindung,

35 Fig. 2 bis 5 Teilschnittansichten anderer Ausführungsformen von Innen- und Außenzylinder der Vorrichtung und

## § . 4.

1 Fig. 6 eine graphische Darstellung der Beziehung  
zwischen Gewicht und Teilchengröße.

5 Gemäß Fig. 1 werden ein Dispersionsmittel und eine zu dispergierende Lösung in zweckmäßigem Mischverhältnis  
in einem Mischbehälter 1 gemischt. Die so gemischte  
Lösung wird mittels einer Dispergiereinrichtung 2 so  
dispergiert, daß sich Teilchen einer zweckmäßigen Größe  
10 bilden. Bevorzugt besitzt das auf diese Weise herge-  
stellte Dispersionsgemisch einen homogen gemischten  
Zustand. Das Gemisch wird sodann mittels einer Pumpe 3  
in den Spalt zwischen einem Außenzyylinder 4 und einem  
Innenzyylinder 5 über einen Einlaß 4a in einem unteren  
Abschnitt kleinen Durchmessers der Vorrichtung einge-  
15 führt. Im Außenzyylinder 4 wird der trommelförmige Innen-  
zyylinder 5 mittels einer Welle 5a in Drehung gesetzt.  
Die Mischlösung tritt in einen Spalt an der Mantel-  
fläche des Innenzyinders 5 über einen Spalt zwischen  
seiner Unterseite und dem Außenzyylinder 4 ein, um  
20 dann in einen Spalt (Zwischenraum) an der Oberseite  
des Innenzyinders 5 einzutreten und über einen Auslaß  
4b in einem oberen Abschnitt kleinen Durchmessers der  
Vorrichtung aus dieser auszutreten, worauf das Gemisch  
über ein Ventil 6 zu einem nicht dargestellten Sammel-  
25 behälter überführt wird. Während dieses Vorgangs wirkt  
auf die Mischlösung, die den Spalt unter der Unter-  
seite des Innenzyinders 5 passiert, eine sich allmäh-  
lich vergrößernde Scherbelastung bzw. -beanspruchung  
aufgrund der Umfangsgeschwindigkeit des Innenzyinders  
30 5 ein. Infolgedessen wird das Gemisch anfänglich keiner  
übermäßigen Scherbeanspruchung unterworfen, so daß  
aus der dispergierten Lösung unter Vermeidung der  
Entstehung sehr kleiner Teilchen allmählich Teilchen  
gebildet werden. Wenn die Lösung den Spalt an der  
35 Mantelfläche des Innenzyinders 5 erreicht, wird sie

## - 5 -

1 einer stabilen bzw. gleichbleibenden Scherbeanspruchung  
unterworfen, weil die Umfangsgeschwindigkeit des Innen-  
zylinders 5 in diesem Bereich konstant ist. Die Lösung  
wird dabei vergleichmäßig, wobei die Teilchen be-  
5 züglich ihrer Größe an die vorher gebildeten kleinen  
Teilchen angepaßt werden. Das den Spalt an der Mantel-  
fläche des Innenzyllinders 5 passierende Gemisch wird  
somit zu einer Flüssigkeit umgewandelt, die gleich-  
mäßig große Teilchen der dispergierten Lösung enthält.  
10 Der Dispersionszustand des Gemisches ändert sich nach  
dem Durchgang durch den Spalt an der Mantelfläche des  
Innenzyllinders 5 nicht, weil anschließend die durch  
die Drehung des Innenzyllinders 5 ausgeübte Scherbe-  
anspruchung abnimmt. Die flüssigen Teilchen der disper-  
15 gierten Lösung in dem über das Ventil 6 ausgetragenen  
Gemisch besitzen infolgedessen eine enge Teilchen-  
größenverteilung. Außerdem kann mittels des Ventils 6  
die Verweilzeit des Gemisches in der Vorrichtung  
zwecks Einstellung der Teilchengrößenverteilung der  
20 dispergierten flüssigen Teilchen gesteuert werden.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 2 ist der Innen-  
zylinder 5 kreiselförmig ausgebildet, so daß im Spalt  
zwischen seiner Kegelfläche und dem (konischen) Außen-  
25 zylinder 4 eine sich allmählich erhöhende Scherbean-  
spruchung auf das Gemisch ausgeübt wird. Mit dieser  
Ausführungsform können ebenfalls dispergierte flüssige  
Teilchen enger Teilchengrößenverteilung gewonnen werden.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 3 ist der Innen-  
zylinder ähnlich einer abgestuften Riemenscheibe ausge-  
bildet. Während die auf das Lösungsgemisch einwirkende  
Scherbeanspruchung im Zwischenraum an der Mantelfläche  
jeder Stufe konstant ist, wirkt in den radialen  
30 Zwischenräumen (in Richtung auf den Außenumfang) jeder  
Stufe eine allmählich ansteigende Scherbeanspruchung

1 auf das Lösungsgemisch ein.

Bei der Ausführungsform gemäß Figur 4 besitzt der Außenzyylinder 4 einen konstanten Innendurchmesser, während der Innenzyylinder 5 in Form einer konischen Trommel ausgebildet ist. Dabei verändert sich der Spalt bzw. Zwischenraum zwischen Außen- und Innenzyylinder, und das Lösungsgemisch strömt aus einem Bereich eines weiteren Spalts in einen engeren Spalt ein. Im Verlauf der Strömung des Lösungsgemisches vergrößert sich die Umfangsgeschwindigkeit des Innenzyinders 5 und verkleinert sich die Weite des vom Gemisch durchströmten Spalts, so daß sich die Strömungsgeschwindigkeit des Gemisches erhöht und damit die auf dieses ausgeübte Scherbeanspruchung allmählich ansteigt.

Im Gegensatz zu Figur 4 veranschaulicht Figur 5 eine Ausführungsform, bei welcher sich der Innendurchmesser des Außenzyinders 4 konisch bzw. kegelförmig ändert, während der Innenzyylinder 5 die Form einer Trommel gleichmäßigen Durchmessers besitzt. Während bei dieser Ausführungsform die Umfangsgeschwindigkeit des Innenzyinders 5 konstant ist, verengt sich der Spalt im Strömungsverlauf des Lösungsgemisches. Infolgedessen erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit bei allmählicher Zunahme der auf die Lösung ausgeübten Scherbeanspruchung.

Bei den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen wird somit ein Lösungsgemisch in der erfindungsgemäßen Vorrichtung einer sich allmählich oder fortlaufend ändernden Scherbeanspruchung unterworfen, so daß dispergierte flüssige Teilchen einer engen Teilchengrößenverteilung kontinuierlich hergestellt werden können. Bei den beschriebenen Ausführungsformen liegen die Spaltbreiten zwischen Innen- und Außenzyylinder vorzugsweise in der Größenordnung von 0,1 bis 10mm.

1 Die erfindungsgemäße Vorrichtung eignet sich insbesondere für die Herstellung von Tonerteilchen für elektrophotographische Zwecke sowie Mattiermittelteilchen für photographische Filme und dergleichen. Ein aus gleichmäßig  
5 großen Teilchen bestehender Toner bzw. ein Mattiermittel kann aus einer Lösung von Bestandteilen des Toners oder Mattiermittels, wie Kohlenstoff usw., und eines Polymerisation-Anspringmittels in einem monomeren Kunstharz sowie einem durch Eintragen eines Dispersionsstabilisators  
10 in Wasser hergestellten Dispersionsmittels und durch Polymerisieren und Aushärten der flüssigen Teilchen der dispergierten Lösung durch Erwärmen eines Lösungsmisches in einem Auffang- oder Sammelbehälter oder Erwärmen des durch das Ventil 6 strömenden Lösungsgemisches  
15 gewonnen werden.

Im folgenden ist die Erfindung anhand eines Beispiels und eines Vergleichsbeispiels näher erläutert.

20 Beispiel

Die Erzeugung dispergierter flüssiger Teilchen erfolgt mittels einer Lösung, die durch Zugabe einer zweckmäßigen Menge von Benzoylperoxid als Polymerisationskatalysator zu einem Styrolmonomeren zubereitet worden ist, und eines  
25 Dispersionsmittels, das durch Zugabe einer zweckmäßigen Menge eines Polyvinylalkohols und/oder von Natrium-dodecylbenzolsulfonat als Dispersionsstabilisator zu destilliertem Wasser zubereitet worden ist. Das Verhältnis von Lösung zu Dispersionsmittel beträgt 3:7.  
30 Die Lösung wird im Mischbehälter der Vorrichtung gemäß Figur 1 in Form von Teilchen einer Größe von etwa 200 µm im Dispersionsmittel vordispersiert. Das vordispersierte Lösungsgemisch wird mit einer Strömungs- oder Durchsatzmenge von 1 l/min der Vorrichtung zugeführt, deren Innen-  
35 zylinder mit 2500/min umläuft. Die über das Ventil (6) austretenden dispergierten flüssigen Teilchen besitzen eine sehr gleichmäßige Teilchengröße

1 von etwa 20  $\mu\text{m}$ . Aus diesem Lösungsgemisch kann ein Pulver einer sehr engen Teilchengrößeverteilung gewonnen werden.

5 Vergleichsbeispiel

Eine Lösung aus einer zweckmäßigen Menge Benzoylperoxid als Polymerisationskatalysator in 300 ml Styrolmonomeres und ein Dispersionsmittel aus einer zweckmäßigen Menge Polyvinylalkohol und/oder Natriumdodecylbenzolsulfonat  
10 als Dispersionsstabilisator in 700 ml destillierten Wassers werden in einen Flüssigkeitsbehälter eingebracht und mittels eines handelsüblichen Homogenisier-Strahlmischapparats (HOMO-JETTER) miteinander vermischt, wobei die Turbinendrehzahl des Mischapparats von anfänglich  
15 1000/min in Schritten von 1000/min stufenweise bis zu einer Enddrehzahl von 4000/min erhöht wird. Jede Drehzahlstufe wird 20 Minuten lang eingehalten.

Die auf diese Weise hergestellten dispergierten flüssigen  
20 Teilchen besitzen eine mittlere Teilchengröße von 20  $\mu\text{m}$ .

Die Teilchengrößeverteilungen der nach dem erfindungsgemäßen Beispiel und dem Vergleichsbeispiel erhaltenen Teilchen sind in Figur 6 dargestellt. Wie aus Figur 6  
25 hervorgeht, besitzen die mittels der erfindungsgemäßen Vorrichtung hergestellten dispergierten flüssigen Teilchen eine engere Teilchengrößeverteilung als beim Vergleichsbeispiel, bei dem die Scherbelastung bzw. -beanspruchung stufenweise geändert wurde.

-9-  
Leerseite

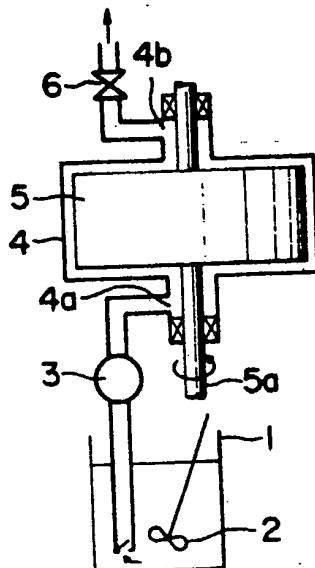
27.07.83

-11-

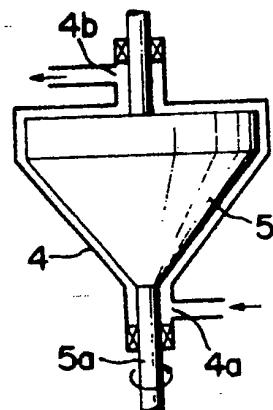
Nummer:  
Int. Cl. 3:  
Anmeldetag:  
Offenlegungstag:

33 27 137  
B 01 F 3/08  
27. Juli 1983  
9. Februar 1984

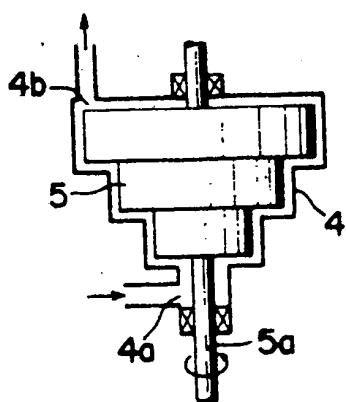
F I G . 1



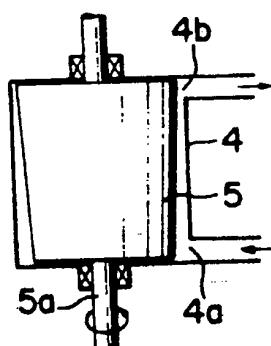
F I G . 2



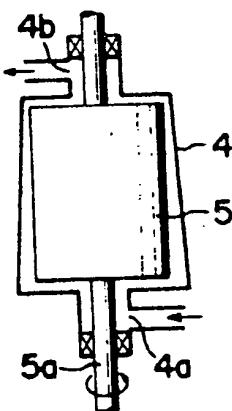
F I G . 3



F I G . 4



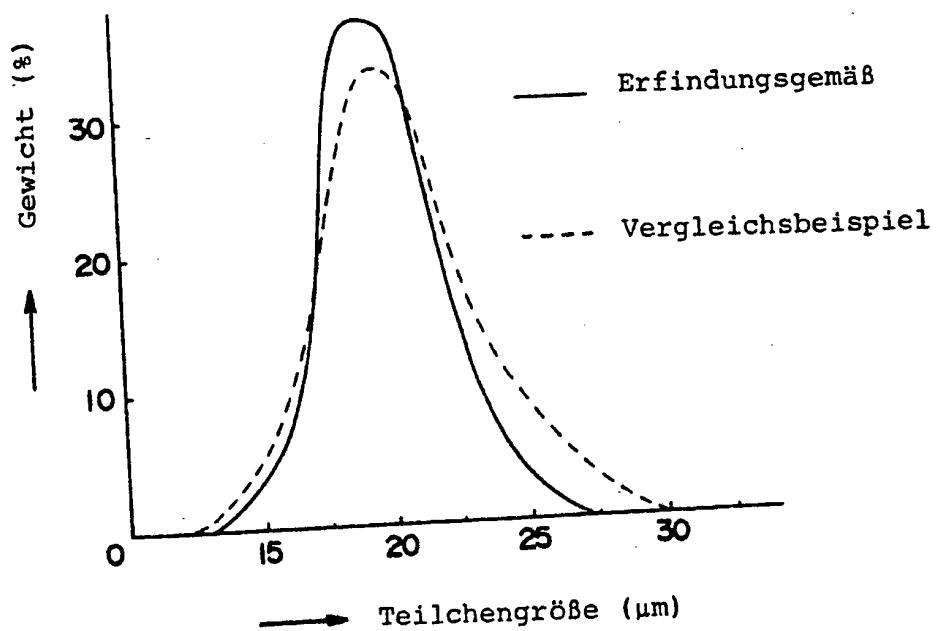
F I G . 5



460000  
-10-

3327137

F I G. 6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**